第27卷 第2期 2015年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

不同钢材在污泥中的腐蚀行为

龙新峰[1] 张雪琴[1] 楼 波[2] 刘 意[2]

1. 华南理工大学化学与化工学院 广州 510640;
2. 华南理工大学电力学院 广州 510640

摘要: 采用单因素实验和正交实验,以腐蚀深度量为评价指标,研究了污泥的pH值和含水率,以及腐蚀温度、腐蚀时间和污泥种类对干燥器用两种金属腐蚀行为的影响规律。采用极差和方差分析,给出了各因素影响的主次顺序和不同因素对金属腐蚀影响的显著性,最后通过SEM和EDX对腐蚀产物进行表征。结果表明:Q235碳钢的腐蚀深度量随着温度、污泥含水率和污泥酸度的增加而逐渐增加;各因素对金属腐蚀深度量的影响主次顺序为:钢材种类、温度、污泥pH值、时间t、污泥种类;最大腐蚀条件为:腐蚀温度为100 ℃、腐蚀时间为288 h、污泥pH值为4.9、污泥种类为市政污泥、金属材料为Q235碳钢;污泥pH值和温度引起的腐蚀为非均匀腐蚀,而污泥含水率引起的腐蚀为均匀腐蚀。

关键词: 腐蚀深度量 腐蚀 污泥 干燥 环境

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0171-07

Corrosion Behavior of Q235 Carbon Steel and 304 Stainless Steel in Sludges

LONG Xinfeng[1], ZHANG Xueqin[1], LOU Bo[2], LIU Yi[2]

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract: Taking the corrosion depth as the evaluation index, the influence of different factors such as pH value and moisture content of sludges, as well as corrosion temperature and time on corrosion behavior of two candidate material for dryers: Q235 carbon steel and 304 stainless steel is studied by single factor experiment and orthogonal experiment. The corrosion product is characterized by SEM and EDX at last. The results show that the corrosion depth of Q235 carbon steel increases with the increase of temperature, moisture content and acidity of the sludge. The effect of the influence of factors on the corrosion depth of steels may be ranked as a decreasing sequence as following: steel type, temperature, pH of sludge, time, and sludge type. The maximum corrosion of Q235 occurred in a metropolitan sludge with pH 4.9 at 100 ℃ for 288 h. The corrosion product on Q235 carbon steel is mainly brown loose substance, while that on 304 stainless steel is mainly light color strain-like one. The corrosion extent and the penetration of the aggressive elements for carbon steel is much deeper than those for stainless steel. The variation of temperature and pH value of the sludge may induce non-uniform corrosion of the steels, while the variation of the moisture content of the sludge may be responsible to uniform corrosion.

定稿日期: 2014-04-15
基金项目: 广州市应用基础研究专项基金项目 (12C72081667) 资助
作者简介: 龙新峰,男,1967年生,博士,副研究员
通信作者: 龙新峰,E-mail:cexflong@163.com,研究方向为强化传热与节能、热化学储能、太阳能热发电
DOI:10.11903/1002.6495.2014.142

Key words: corrosion depth, corrosion, sludge, drying, environment

1 前言

随着城市发展和人口增长，城市污水处理量也逐年增加。作为污水处理伴生物，市政污泥的产量也在逐年增加。污泥的热干燥处理是污泥资源化利用的一种重要方法[1-3]。在污泥的热干燥过程中，污泥会对金属类热干燥设备产生腐蚀作用，严重影响干燥设备的安全性和使用寿命[4-8]。因此，针对热干燥设备所用金属材料的腐蚀问题，开展各种金属材料在污泥中腐蚀行为的研究，探讨各因素对金属腐蚀行为的影响规律，不仅可以获得各种因素对于金属腐蚀的作用规律，而且对于找出干燥设备防止腐蚀的方法有着重要意义[9-13]。目前，污泥对金属腐蚀行为的研究还未见报道[14-16]。

本文通过实验研究污泥的pH值、含水率，以及时间、温度、污泥种类和金属材料种类对腐蚀深度量的影响，并对金属腐蚀产物进行形貌分析和元素分析，目的是获得不同因素对金属腐蚀的作用规律和金属腐蚀产物的形貌特征和元素分布规律。

2 实验方法

选用制作热干燥设备常用的钢材：304不锈钢板，化学成分为 (质量分数，%)：C≤0.07，Si≤1.0，Mn ≤2.0，Cr 17.0~19.0，Ni 8.0~11.0，S≤0.03，P≤0.035；Q235普通碳钢板，化学成分为(质量分数，%)：C：0.12~0.20，Si≤0.30，Mn：0.30~0.70，S≤0.045，P≤0.045，Cr≤0.30，Ni≤0.30，Cu≤0.3。将钢板切割成30 mm×15 mm×2 mm的试样，然后用不同规格的砂纸进行打磨，除去钢板表面热处理后的镀层，并将钢板表面打磨抛光，用无水乙醇清洗后冷风吹干，冷却至室温，再置于密闭的干燥器中备用。

实验所采用的造纸污泥于2013年7月取自广州造纸厂污水中断处理车间，实验样品呈深灰色，柔软，有恶臭味，含水率约70%，属于工业排污；市政污泥于2013年7月取自广州大坦沙污水处理厂，呈褐色，块状，含水率约82%，属于城市生活排污，不涉及工业排污。为了保持原始污泥含水率不变，实验期间污泥均密封保存。

使用稀硫酸、蒸馏水分别调节污泥的pH值和含水量，采用型号为pHB-3笔式数显酸度计显示污泥pH值，将配置好的污泥试样装入称量皿中，深度为20 mm，再将经过处理且经型号为FA2004N电子分析天平称重及量过尺寸的试样竖直放入称量皿中，使污泥淹没试样，将放置样品的称量皿置于已设定温度的恒温烘箱内。恒温一定时间后，取出试样，用蒸馏水冲洗，再用软毛刷去除其表面污泥，然后用无水乙醇擦拭后冷风吹干，干燥后称重。采用公式(1)计算金属腐蚀深度量。

$$h_d = \frac{10000 \times (W_1 - W_0)}{\rho S} \quad (1)$$

式中，h_d为金属腐蚀深度量 (μm)，W_1为腐蚀后金属质量 (g)，W_0为初始金属质量 (g)，ρ为金属材料密度 (g/cm^3)，S为金属暴露面积 (cm^2)。

采用JSW-5510LV型扫描电镜 (SEM)/能谱分析 (EDX) 观察实验后试样的表观形貌以及分析腐蚀产物所含元素及含量。

3 实验结果与讨论

3.1 单因素实验结果与分析

将同种碳钢放置在市政污泥中腐蚀，放置288 h后取出，通过公式 (1) 计算腐蚀深度量h_d，获得该种金属腐蚀随酸碱度 (pH值)，含水率 (H)，温度 (T) 等因素的变化趋势图，如图1所示：

由图1a可知，其他腐蚀条件相同情况时，金属腐蚀深度量h_d与温度T呈正向系数关系，随着温度升高，金属腐蚀深度量快速上升。在100 ℃以下，随着温度的增加，腐蚀深度量增加幅度大；超过100 ℃，腐蚀深度量增加幅度略有下降，但总体仍然呈增加的趋势。这说明温度升高会加速金属的腐蚀，促进污泥和空气中物质对金属的氧化作用，并且在100 ℃以下时温度对金属腐蚀速率的影响高于100 ℃以上。

由图1b可知，污泥含水率对于金属腐蚀深度量的影响类似于温度对于金属腐蚀深度量的影响。随污泥含水率增加，金属腐蚀深度量逐渐增加。但相对于温度对金属腐蚀的影响，污泥含水率对金属腐蚀的影响较为均衡。

由图1c可知，随着污泥pH值的增加，金属腐蚀深度量逐渐减小，说明随着污泥酸度的增加，金属腐蚀程度逐渐增加。此外，污泥酸度对金属腐蚀的影响要弱于温度和污泥含水率。其原因可能是酸性环境中H^+与腐蚀产物发生反应，减少了氧化物，同时，随着该反应的进行，H^+被消耗掉了，污泥逐渐趋于中性，从而降低了腐蚀反应的速率。

3.2 正交实验结果与分析

采用金属的腐蚀深度量h_d作为考察目标，通过设计正交实验来完成金属在污泥中腐蚀的影响因素的优化选择。实验过程中调节的影响因素有：温度(℃)、时间 (h)、污泥pH值、污泥种类、钢材种类。其

中，温度、时间和污泥pH值采用4个水平，污泥种类和钢材种类采用2个水平，如表1所示。

采用混合正交表L_{16} $(4^4\times2^3)$ 来安排实验，所得结果如表2所示。同时，对表2所得结果进行极差分析和方差分析，所得结果如表3和4所示。

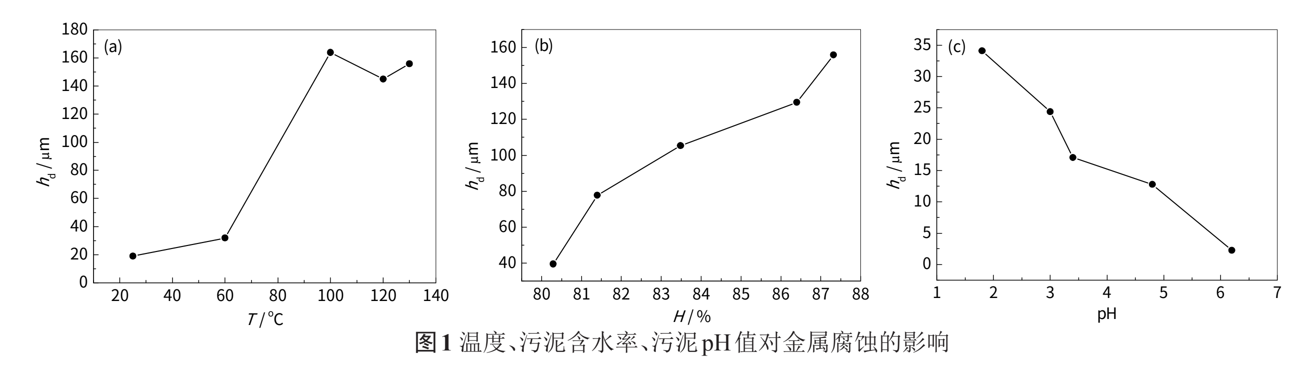


图1 温度、污泥含水率、污泥pH值对金属腐蚀的影响

Fig.1 Influence of temperature (a), sludge moisture content (b) and pH (c) on metal corrosion

从表4可以看出各因素对金属腐蚀深度量的影响主次顺序为：钢材种类、温度、污泥pH值、时间t、污泥种类。最大腐蚀条件为A3 B4 C4 D2 E1，即腐蚀温度为100 ℃、腐蚀时间为288 h、污泥pH值为4.9、污泥种类为市政污泥，金属材料为Q235碳钢。

从表4可知，钢材的种类对金属的腐蚀深度量影响非常显著，其他因素对实验结果没有显著性影响，说明污泥对Q235碳钢的腐蚀程度远远高于对304不锈钢的腐蚀。同时，从极差的数据来看，温度、时间和污泥pH值的极差值则比较接近，而污泥种类的极差值很小，其对金属腐蚀的影响可以忽略不作考虑。

3.3 腐蚀宏观形貌分析

通过观察Q235碳钢在单因素腐蚀实验后的宏观形貌，可以看到金属在不同污泥pH值下的腐蚀为非均匀腐蚀，其腐蚀产物主要为红褐色点状腐蚀物和黑褐色块状腐蚀物，同时，随着污泥酸度的增加，金属块状腐蚀物的面积也在不断增加，其颜色也逐渐加深。

金属在不同污泥含水率下的腐蚀为均匀腐蚀，其腐蚀产物红褐色腐蚀物，且随着污泥含水率的增加，金属表面的腐蚀产物的颜色逐渐加深。

金属在不同温度下的腐蚀为非均匀腐蚀，其腐蚀产物为黄色块状腐蚀物、红褐色块状腐蚀物和黑褐色块状腐蚀物。随着腐蚀温度的增加，黄色腐蚀物逐渐转变为黑褐色，并且面积也在不断增加，最后腐蚀物慢慢变为红褐色，且逐渐分布均匀。

3.4 腐蚀产物SEM分析和元素分析

Q235碳钢在单因素实验后的表观形貌如图2所示，图中框出的区域即为元素分布区域。其中，图2a是实验前的空白样品的表观形貌，图2b和c是污泥含水率为87.32%的实验后样品表观形貌图，图2d和e是污泥pH=3.0的实验后样品形貌图。图3为对

表1 正交实验条件

Table 1 Different conditions of orthogonal experiment

Factor	Level			
A. T/℃	60	80	100	120
B. t/h	144	192	240	288
C. pH	6.8	6.1	5.5	4.9
D. sludge type	Paper mill sludge		Municipal sludge	
E. steel type	Q235		304	

表2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

No.	A	B		C	D	E		h_d / μm
1	1	1	3	4	1	2	2	0.0579
2	1	2	4	3	1	1	1	85.3740
3	1	3	1	2	2	2	1	0.0560
4	1	4	2	1	2	1	2	106.4506
5	2	1	1	1	1	1	1	64.1093
6	2	2	2	2	1	2	2	0.0579
7	2	3	3	3	2	1	2	125.3441
8	2	4	4	4	2	2	1	10.5687
9	3	1	2	3	2	2	1	6.6414
10	3	2	1	4	2	1	2	171.0396
11	3	3	4	1	1	2	2	0.0869
12	3	4	3	2	1	1	1	189.3449
13	4	1	4	2	2	1	2	95.6488
14	4	2	3	1	2	2	1	4.6798
15	4	3	2	4	1	1	1	149.1047
16	4	4	1	3	1	2	2	0.0543

应于图2中试样的EDX谱图。表5为图3中EDX谱元素分析结果。

由图2a和b可以看出，Q235碳钢在不同污泥含水率实验后的腐蚀产物主要为花瓣状疏松结晶物，

表3 正交实验结果的极差分析

Table 3 Poor analysis of results of orthogonal experiment

Column number	J=1	2	3	4	5	6	7
Level	*T*	*t*		pH	Sludge type	Steel type	
K1j	191.9387	166.4575	235.2594	175.3267	488.1903	986.4160	509.8790
K2j	200.0801	261.1515	262.2547	285.1077	520.4290	22.2033	498.7403
K3j	367.1130	274.5918	319.4268	217.4139			
K4j	249.4876	306.4186	191.6784	330.7709			
k1j	47.9847	41.6144	58.8148	43.8317	122.0476	246.6040	127.4697
k2j	50.0200	65.2879	65.5638	71.2769	130.1073	5.5508	124.6851
k3j	91.7782	68.6479	79.8567	54.3535			
k4j	62.3719	76.6046	47.9196	82.6927			
Rj	43.7936	34.9903	31.9371	38.8610	8.0597	241.0532	2.7847
Influence degree	E>A>C>B>D						
Maximum corrosion technique	A3 B4 C4 D2 E1						

表4 正交实验结果的方差分析

Table 4 Variance analysis of results of orthogonal experiment

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	*F*	Signficance
A	4980.0637	3	1630.0212	3.6790	---
B	2718.2339	3	906.0779	2.0450	---
C	3593.9671	3	1197.9890	2.7039	---
D	64.9586	1	64.9586	---	---
E	58106.6384	1	58106.6384	131.1480	**
e	2150.3500	4	537.5874	---	---
e^{Δ}	2215.3080	5	443.0617	---	---
F_{α}	$F_{0.05}(3,5)=5.41$	$F_{0.05}(1,5)=6.61$	$F_{0.01}(3,5)=12.06$	$F_{0.01}(1,5)=16.26$	---

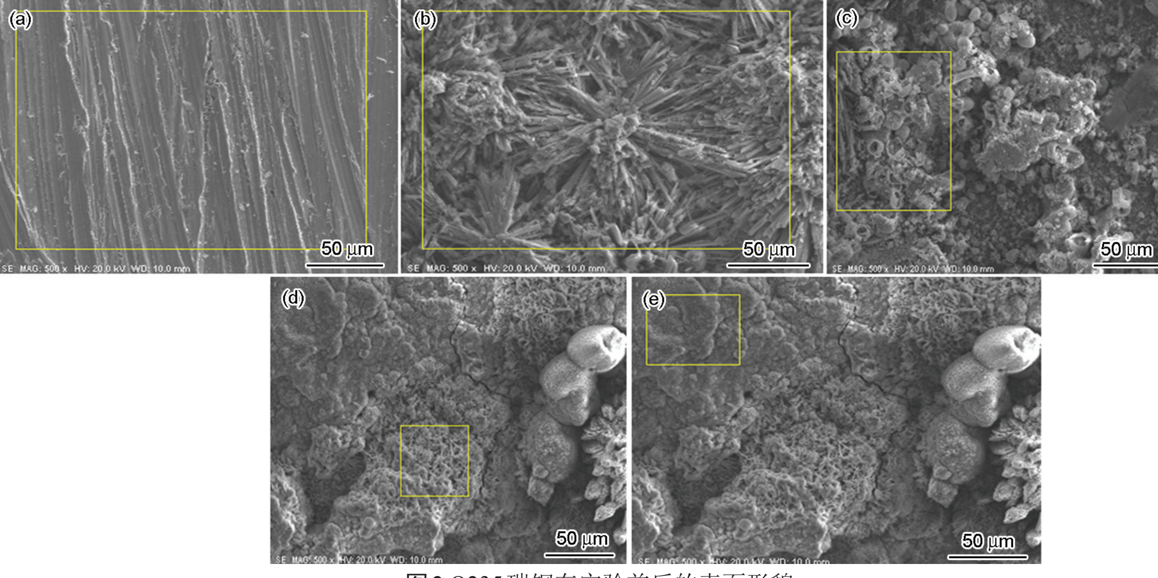
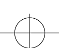


图2 Q235碳钢在实验前后的表面形貌

Fig.2 Surface images of Q235 carbon steel samples before the experiment (a), moisture content after the experiment (b, c), sludge pH test after the experiment (d, e)



小部分为不规则疏松腐蚀产物。由图2d和e可知，Q235碳钢在不同pH值实验后的腐蚀产物主要为疏松多孔状物质和块状物质。与在不同含水率实验后样品的腐蚀产物相比，其结构更为紧密，一定程度上更有利于减缓污泥对金属的腐蚀作用。

由表5可知，与图2a中空白样品的元素相比，图2b中的花瓣状腐蚀物的元素种类更多，还掺入了P，S，Al，Mg，Ca，Na和K等杂质元素。图2c中疏松状物质的元素种类较少，且氧元素含量较低，说明氧化程度比图3b中的花瓣状结晶腐蚀物低，掺入的杂质元素主要为S；图2d和e中元素种类一样，元素的含量也比较接近，氧元素的含量都比较低，掺入的杂质元素为S和Cl，Cl^-有加速腐蚀的作用。由图2b、图2c和图2d、图2e中元素分布相比可知，在酸性环境下的金属腐蚀产物结构更为简单，元素种类较少，腐蚀程度也较小。

304不锈钢在腐蚀实验后的表观形貌如图4所示，其中，图4a是腐蚀实验前的空白样品表观形貌图，图4b是进行腐蚀实验后的样品表观形貌图，图5为对应于图4中试样的EDX谱图。表6为图4中EDX谱元素分析结果。

由图5a和b比较可知，腐蚀实验后不锈钢表面的腐蚀产物为浅色斑状物质，且腐蚀物比较少；由表6可知，与图4a中空白样品的元素相比，图5b中腐蚀产物的O比Fe的含量略高，且掺入的杂质元素较少，即Ca，Al和S，说明污泥对不锈钢的腐蚀程度非常低，对不锈钢的影响程度也很小，掺入的元素很少。

4 结论

(1) Q235碳钢在市政污泥中，金属腐蚀深度量

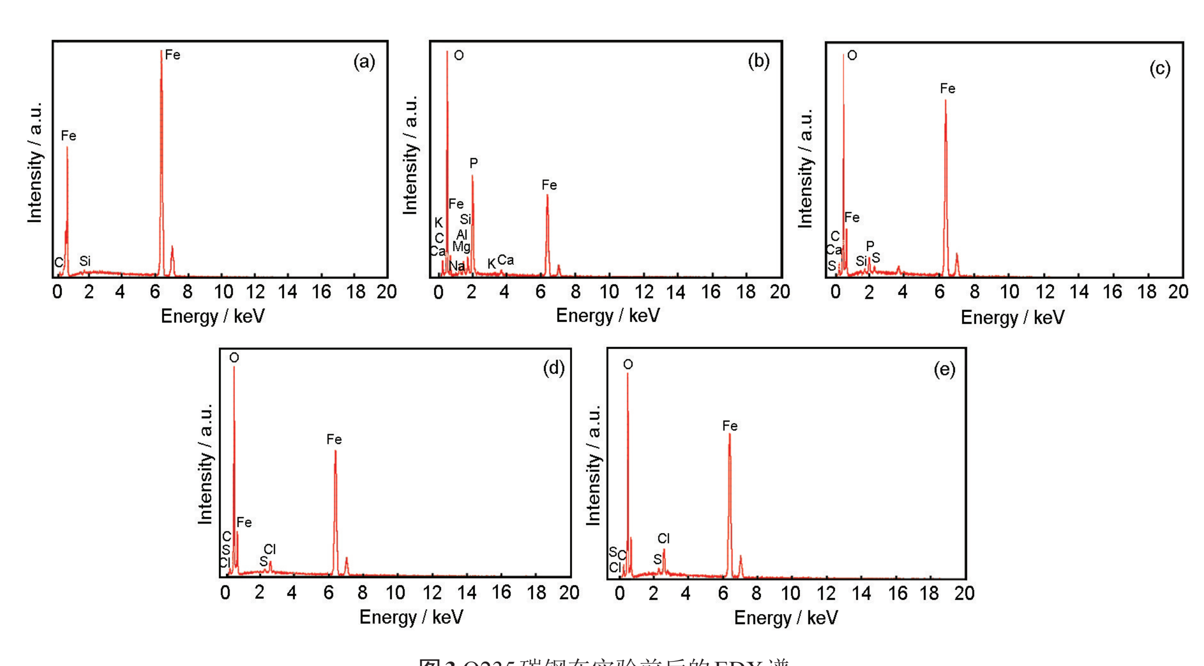


图3 Q235碳钢在实验前后的EDX谱

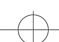
Fig.3 EDX spectrums of Q235 carbon steel samples before the experiment(a), moisture content after the experiment (b) (c) and sludge pH test after the experiment (d, e)

表5 图3中EDX谱元素分析结果

Table 5 EDX spectrum element analysis results in Fig.3

(mass fraction / %)

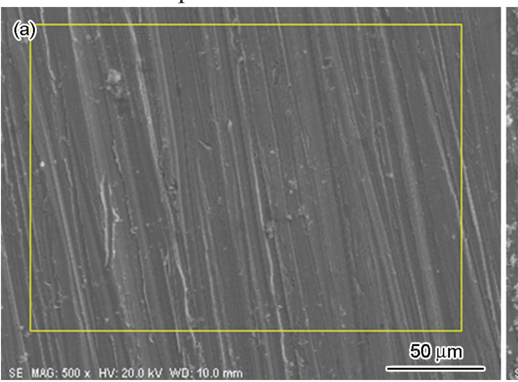
	Fe	O	C	Si	P	S	Al	Mg	Ca	Na	K	Cl
Fig.3a	98.90	---	0.88	0.22	---	---	---	---	---	---	---	---
Fig.3b	35.36	43.36	1.80	1.80	12.86	---	1.66	1.44	0.76	0.47	0.19	---
Fig.3c	59.66	35.24	1.80	0.24	1.53	0.51	---	---	1.02	---	---	---
Fig.3d	61.56	35.27	1.33	---	---	0.48	---	---	---	---	---	1.55
Fig.3e	60.85	33.31	1.84	---	---	0.62	---	---	---	---	---	3.37



随着温度、污泥含水率和污泥酸度的增加而逐渐增加。其中，在温度增加过程中，金属腐蚀深度量先是增加后略有降低；污泥含水率对金属腐蚀深度量的影响则较为均衡；相比之下，污泥总量不变时，酸度对金属腐蚀深度量的影响要小。

(2) 各因素对金属腐蚀深度量的影响主次顺序为：钢材种类、温度、污泥 pH 值、时间 t、污泥种类。最大腐蚀条件为：腐蚀温度为 100 ℃、腐蚀时间为 288 h、污泥 pH 值为 4.9、污泥种类为市政污泥，金属材料为 Q235 碳钢。钢材的种类对金属的腐蚀深度量影响非常显著，其他因素对实验结果没有显著性影响，其中，污泥种类对金属腐蚀深度量的影响可以忽略不计。

(3) 金属在不同污泥 pH 值和不同温度下的腐蚀为非均匀腐蚀，在不同污泥含水率下的腐蚀为均匀腐蚀。



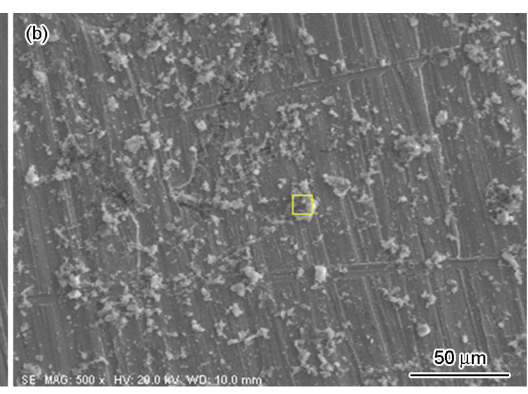


图 4 不锈钢在腐蚀实验前后的表观形貌

Fig.4 Surface images of stainless steel sample before (a) and after corrosion experiment (b)

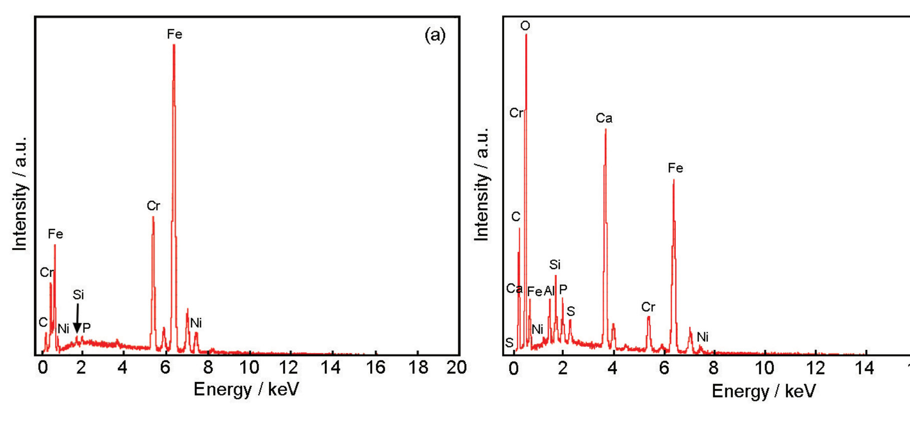


图 5 不锈钢在腐蚀实验前后的 EDX 谱

Fig.5 EDX spectrum of stainless steel sample before (a) and after corrosion experiment (b)

表 6 图 5 中 EDX 谱元素分析结果

Table 6 EDX spectrum element analysis results in Fig.5

(mass fraction / %)

	Fe	O	Cr	Ni	C	P	Si	Ca	Al	S
Fig.5a	72.88	---	16.68	7.86	1.88	0.36	0.35	---	---	---
Fig.5b	31.49	35.00	3.81	1.28	7.61	1.70	2.21	14.18	1.80	0.90

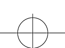
(4) Q235 碳钢在污泥含水率实验后的腐蚀产物主要为花瓣状结晶物质，结构较为疏松，掺入的元素种类较多，氧化程度较高；Q235 碳钢在污泥 pH 值实验后的腐蚀产物主要为疏松多孔状物质和块状物质，其结构较为紧密，掺入的元素较少，氧化程度较低；304 不锈钢在腐蚀实验后的腐蚀产物主要为浅色斑状物质，且腐蚀物比较少，所掺入的元素也比较少，氧化程度很低。

参考文献

[1] 王兴润, 金宜英, 聂永丰. 国内外污泥热干燥工艺的应用进展及技术要点 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(8): 5

[2] 罗刚, 徐荣险. 污泥处理处置技术的研究进展 [J]. 广东化工, 2007, 34: 82

[3] Quitain A T, Faisal M, Kang K, et al. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wasters



[J]. J. Hazardous Mater., 2002, 93(2): 209

[4] 张鹏, 罗源军, 龚敏等. 1Cr8Ni9Ti在酸性高锰酸钾去污中腐蚀行为的影响因素 [J]. 四川理工学院学报 (自然科学版)，2011, 24(6): 621

[5] 高巍, 曹金珍. ACQ各组分对金属腐蚀性的影响 [J]. 木材工业, 2010, 24(3): 41

[6] 李秋荣, 王丽敏. NaCl盐膜对CuCr合金高温腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 291

[7] 王丽媛, 王秀通, 孙好芬等. 大气环境中SO_2影响金属腐蚀的研究进展 [J]. 装备环境工程, 2011, 8(2): 62

[8] 张振, 胡芳芳, 张玉贞. 含环烷酸馏分油对金属腐蚀影响因素的研究 [J]. 科学技术与工程, 2011, 10(33): 8233

[9] 杨贵, 姜绪木, 别如山. 合金材料在高浓度HCl气体中的腐蚀特性试验研究 (I) [J]. 电站系统工程, 2006, 22(1): 13

[10] 陈希挺, 周雅, 蒋利民等. 甲酸水溶液体系中减缓金属腐蚀的缓蚀剂的研究 [J]. 表面技术, 2008, 37(5): 7

[11] 徐承伟, 彭晓, 颜军等. 新型CeO_2改性低温渗铝涂层在模拟燃煤流化床中的冲蚀/腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(3): 176

[12] 崔志峰, 韩一纯, 庄力健等. 在Cl^-环境下金属腐蚀行为和机理 [J]. 石油化工与腐蚀, 2011, 28(4): 1

[13] Gildas G, Kamel B, Nadia H, et al. The corrosion protection behavior of zinc rich epoxy paint in 3%NaCl solution [J]. Adv. Chem. Eng. Sci., 2011, 1(2): 51

[14] Narayan C D. Importance of surface preparation for corrosion protection of automobiles [J]. J. Surf. Eng. Mater. Adva. Technol., 2013, 3(1): 94

[15] Al-Bahar S K, Safaa M. Abdul Salam, et al. Diffusivity resistance of concrete systems in chloride rich environment for corrosion protection of embedded steel bars [J]. Adv. Mater. Res., 2014, 831: 3

[16] 田光, 魏爱军, 霍富永等. 磁场对金属腐蚀的实验研究 [J]. 管道技术与设备, 2010, (1): 50